

K W A S Y			
HCl	0,90	1,90	1,98
HJ	0,96	1,96	2,00
HNO ₃	0,92	1,92	1,94
HClO ₃	0,91	1,91	1,97
H ₂ SO ₄	0,60	2,19	2,06
H ₂ S	0,00	1,00	1,02

S O L E			
KCl	0,86	1,86	1,82
NaCl	0,82	1,82	1,90
NH ₄ Cl	0,84	1,84	1,88
KJ	0,92	1,92	1,90
KBr	0,92	1,92	1,90
NaNO ₃	0,82	1,82	1,82
K ₂ CO ₃	0,69	2,38	2,20
Na ₂ CO ₃	0,61	2,22	2,18
Ba(NO ₃) ₂	0,57	2,13	2,19
Pb(NO ₃) ₂	0,54	2,08	2,02

Teorja osmotyczna roztworów, uzupełniona teorją dysocjacji elektrolitów, rozwinęła się bardzo szybko, obejmując wszystkie dziedziny chemji i rzucając na nie nowe światło (por. wykł. VII).

Dalszym rozwojem teorji osmotycznej i jej konsekwencjami zajmuje się chemja fizyczna, nam wystarczy narazie ta krótka wzmianka.

⊗ Dodać tu należy, że nowsze badania G o s h a, B j e r r u m a, zwłaszcza zaś D e b y e'a i H ü c k e l a dowiodły, że sposób obliczania stopnia dysocjacji, podany przez A r r h e n i u s a, nie jest zupełnie ścisły, ponieważ nie uwzględnia on wzajemnego elektrostatycznego oddziaływania jonów zarówno na siebie, jak i na obojętne cząsteczki rozpuszczalnika. Uwzględniając tę okoliczność, Debye i Hückel wyprowadzili dla t. zw. współczynnika aktywności elektrolitów, wzór bardziej złożony, którego wyprowadzenie i znaczenie czytelnik znajdzie w nowszych podręcznikach chemji fizycznej. ⊗

X. CHLOROWCE.

1. CHARAKTER OGÓLNY.

Po szczegółowem omówieniu czterech typowych pierwiastków niemetalicznych: wodoru, tlenu, azotu i węgla, wyzyskanem zarazem do stopniowego zapoznania się z najważniejszymi pod-

stawami teoretycznymi chemii nowoczesnej, możemy obecnie przystąpić do systematycznego omówienia poszczególnych grup pierwiastków, naprzód niemetalicznych, następnie zaś metalicznych.

Pierwszą grupę pierwiastków zbliżonych do siebie stanowią t. zw. chlorowce, do których zaliczamy fluor (F), chlor (Cl), brom (Br) i jod (J).

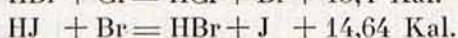
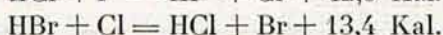
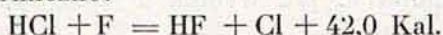
Główną cechą wspólną tych pierwiastków jest ich wybitnie elektroujemny, kwasotwórczy charakter, a poza tem jednowartościowość ich atomów względem atomów wodoru. Z innymi pierwiastkami tworzą one połączenia charakterystyczne, o składzie atomowym cząsteczek analogicznym do związków wodorowych.

Poza temi ogólnymi cechami wspólnymi, chlorowce różnią się zarówno pod względem własności fizycznych, jak i zachowania chemicznego. Różnice te potęgują się wraz ze wzrostem ich ciężarów atomowych, jak wynika z następującego zestawienia danych liczbowych.

Własności	F	Cl	Br	J
CieŜar atomowy	19,00	35,46	79,92	126,92
Objętość atomowa v_a	17,14	22,61	27,10	34,24
Temperatura topnienia t_t	-223	-100,9	-7,3	113,5
Temperatura wrzenia t_w	-187	-34,7	58,80	184,35
Temperatura krytyczna t_k	—	144,0	302,2	(512)
Ciepło topnienia Q_t w Kal./gr.atom.	—	1,62	1,29	—
Ciepło parowania Q_p w Kal./gr.atom.	—	2,19	3,48	3,0
Gęstość d w stanie ciekłym w temp. wrzenia	1,108	1,568	2,948	3,706
Ciepło właściwe w Kal./gr. atom w temp. pokojowej	—	0,226 (ciekły)	0,107	0,0524
Ciepło właściwe c_p (gazu) w kal./gr.	—	0,124	0,0553	0,0336
Ciepło powstawania związków wodorowych HX w Kal.	+ 64,0	+ 22,0	+ 8,6	— 6,04
Charakter energetyczny związków tlenowych $X_2 O$	endo- term. (?)	endoterm.	endoterm.	egzoterm.

Stopniowa zmiana charakteru chemicznego chlorowców, równoległa do wzrostu ich ciężaru atomowego, przejawia się najbardziej w ich zachowaniu się względem wodoru i tlenu.

Powinowactwo chemiczne chlorowców do wodoru maleje w miarę wzrostu ciężaru atomowego, do tlenu natomiast wzrasta w tych samych warunkach. Chlorowce łączą się dosyć energicznie z wodorem. Za miarę powinowactwa chlorowców do wodoru i tlenu służyć może ciepło powstawania odpowiednich związków (por. str. 351). A więc fluor łączy się z wodorem bardzo gwałtownie nawet w temperaturach, leżących poniżej -200° , w których ustają wszelkie nawet najbardziej energiczne procesy chemiczne. Brom łączy się z wodorem dosyć szybko dopiero po ogrzaniu, zwłaszcza w obecności substancyj kontaktowych (np. azbestu lub pumeksu platynowanego). Powinowactwo jodu do wodoru jest już natomiast tak małe, że łączą się one ze sobą dopiero w temperaturach wysokich i tylko częściowo. Fluor wypiera bardzo energicznie chlor z jego połączeń wodorowych, chlor zaś wypiera brom, a brom — jod z jego związków wodorowych, ponieważ procesy te są egzotermiczne:



Podczas działania chlorowców na wódór wytwarza się stan równowagi $\text{H}_2 + \text{X}_2 \rightleftharpoons 2\text{HX}$, niezależny od ciśnienia, a tylko od temperatury.

Stopień dysocjacji wodorowych połączeń chlorowców wynosi:

	$T_{\text{abs.}}$	303°	1810°	4000°	
% zdysoc. HCl		$1,3 \cdot 10^{-14}$	0,22	10	
	$T_{\text{abs.}}$	303°	900°	1381°	2000°
% zdysoc. HBr		$12,3 \cdot 10^{-8}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	0,81	3,4
	$T_{\text{abs.}}$	600°	700°	800°	
% zdysoc. HJ		19	22	25	

Podobne prawidłowości wykazują połączenia chlorowców z metalami. Największe powinowactwo do metali wykazuje fluor, najmniejsze jod, jak to wynika z następującego zestawienia wartości ciepła powstawania odpowiednich związków (Q).

	F	Cl	Br	J
K	134,5	105,61	95,31	80,13
Na	136,6	97,9	85,77	69,08
$\frac{1}{2}$ Ca	144,7	95,5	77,46	64,0
$\frac{1}{2}$ Ba	140,8	102,5	90,1	72,25
Ag	46,7	30,61	23,81	14,97

Przeciwnie powinowactwo chlorowców względem tlenu wzrasta szybko w miarę wzrostu ciężaru atomowego od fluoru do jodu. Fluor bezpośrednio nie łączy się z tlenem, nie udało się również otrzymać jego połączeń tlenowych drogą pośrednią. Chlor nie łączy się również bezpośrednio z tlenem, można jednak otrzymać jego związki tlenowe drogą pośrednią z połączeń wodorotlenowych. Jod natomiast utlenia się ozonem już w zwykłej temperaturze na trójtlenek J_2O_3 , który jest związkiem słabo egzotermicznym.

Cząsteczki wszystkich chlorowców są w zwykłej temperaturze dwuatomowe, w wysokich jednak temperaturach rozpadają się częściowo na atomy.

Ze wszystkich chlorowców najbardziej rozpowszechniony w przyrodzie jest chlor, występuje on przedewszystkiem w postaci związków z metalami. Po nim idzie fluor, brom, wkońcu jod.

2. FLUOR F.

Nazwa fluoru pochodzi od słowa fluo—cieknę i wywodzi się od najdawniej znanego związku fluoru fluorytu (flussszpatu), stosowanego już w wiekach średnich w hutnictwie w celu zwiększenia topliwości żużli wielkopiecowych.

Występowanie. Ze względu na wielkie powinowactwo do wszystkich niemal pierwiastków zarówno niemetalicznych, jak i metalicznych, fluor nie występuje w przyrodzie w stanie wolnym, lecz jedynie pod postacią połączeń z metalami, z których najważniejsze i najbardziej rozpowszechnione są: fluoryt CaF_2 , kriolit $3NaF \cdot AlF_3$, znajdujący się w większych ilościach w Grenlandji oraz apatyt $CaF_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$. Poza tem niewielkie ilości związków fluoru znajdują się we wszystkich niemal naturalnych wielokrzemianach, a nadto we wszystkich organizmach roślinnych i zwierzęcych. Kości zwierząt, zwłaszcza zaś emalia zębów, zawierają stale większe ilości fluoru pod postacią fluorytu CaF_2 .

Otrzymywanie. Ze względu na wielkie powinowactwo fluoru do innych pierwiastków, przejawiające się już w zwykłej temperaturze, otrzymanie tego pierwiastka w stanie wolnym spotykało się z dużemi trudnościami technicznymi. To też dopiero w r. 1886 udało się po raz pierwszy H. Moissanowi otrzymać fluor w stanie wolnym.

Moissan otrzymał wolny fluor przez elektrolizę fluorku potasu KF w roztworze bezwodnego fluorowodoru HF. Sam proces elektrolizy wykonywał on w naczyniach platynowych z izolacjami fluorytowymi, w niskiej temperaturze około -50° . Obecnie stosuje się do tego celu naczynia miedziane, gdyż powstający w czasie reakcji fluorek miedziowy CuF_2 przylega tak szczelnie do powierzchni metalu, że chroni ją od dalszego nadgryzania. Wolny fluor otrzymuje się zazwyczaj przez elektrolizę stopionego kwaśnego fluorku potasu KHF_2 , przy zastosowaniu anody grafitowej (w temp. 240°).

Własności fizyczne. Wolny fluor jest gazem zielonkawo-żółtym. Jego $t_w = -187^{\circ}$, $t_k = -223^{\circ}$, gęstość ciekłego fluoru w temperaturze -187° , $d_{-187^{\circ}} = 1,108$.

Własności chemiczne. Pod względem chemicznym fluor jest pierwiastkiem najbardziej czynnym ze wszystkich metaloidów. Łączy się bowiem bezpośrednio już w zwykłej temperaturze ze wszystkimi niemal pierwiastkami chemicznymi, prócz helowców, tlenu, azotu i chloru. Największe powinowactwo okazuje on względem wodoru, z którym reaguje w sposób gwałtowny nawet w temperaturze -200° . Rozkłada on też gwałtownie połączenia wodorowe wszystkich innych pierwiastków, jak np. chlorowódór HCl, bromowódór HBr, jodowódór HI i t. p., odbierając im ich wódór. Ciekły fluor łączy się również gwałtownie w temperaturze -200° z innymi metaloidami, takimi jak np. siarka, selen, fosfor, arsen i antymon. W zwykłej temperaturze działa gwałtownie na pozostałe metaloidy: tellur, bor, węgiel, krzem, brom i jod oraz na większość metali, a zwłaszcza na potasowce, wapniowce, ołów i żelazo. W wyższych temperaturach fluor działa energicznie na pozostałe metale, a zwłaszcza na glin, mangan, nikiel, kobalt i srebro. Najbardziej odporny na działanie fluoru jest diament i grafit oraz metale szlachetne z grupy platynowców i złoto. Jednak i na nie fluor działa w temperaturze $500-600^{\circ}$.

FLUOWODÓR HF.

Połączenie fluoru z wodorem, zwane fluorowodorem HF, odkrył Scheele w r. 1771. Jednak dopiero Ampère stwierdził w r. 1810, że nie jest to pierwiastek, lecz związek fluoru z wodorem.

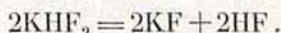
Fluorowódór, zwany dawniej kwasem flusszpatowym, otrzy-

muje się laboratoryjnie przez działanie stężonym kwasem siarkowym na sproszkowany fluoryt:



Proces ten przeprowadza się zazwyczaj w naczyniach ołowianych lub platynowych.

Bezwodny fluorowodor otrzymuje się przez ogrzewanie bezwodnego kwaśnego fluorku potasu w naczyniach platynowych do temperatury czerwonego żaru:



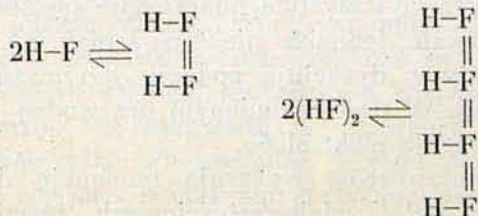
Fluorowodor jest gazem bezbarwnym o ostrym przenikliwym zapachu, silnie dymiącym na powietrzu. Jego $t_w = 19,6^\circ$, $t_t = -83^\circ$.

Lotność kwasów chlorowcowodorowych maleje ze wzrostem ciężaru atomowego chlorowca, fluorowodor stanowi jednak wyjątek, jego temperatura topnienia bowiem jest wyższa od temperatury topnienia chlorowodoru (dla HCl $t_t = -111,9^\circ$), temperatura zaś wrzenia jest najwyższą, co wskazuje na anormalne zachowanie się tego kwasu. To anormalne zachowanie się fluorowodoru w niskich temperaturach jest spowodowane występowaniem zjawiska t. zw. asocjacji, czyli łączeniem się cząsteczek w większe skupienia. Istotnie z oznaczeń gęstości pary wynika, że cząsteczka fluorowodoru jest zasocjowana, znaleziono bowiem dla różnych temperatur następujące ciężary cząsteczkowe (teoretyczny 20,008)

t	26,4°	36,3°	47,3°	69,4°	88,1°
M	51,2	32,2	23,7	21,0	20,6.

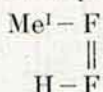
W bliskości zatem temperatury wrzenia cząsteczka fluorowodoru jest prawie trójrotnie większa od pojedynczej, tem się więc tłumaczy anormalność temperatury wrzenia. Dopiero w temperaturach wyższych od 90° cząsteczka fluorowodoru jest pojedyncza i odpowiada wzorowi HF .

Wynikałoby stąd, że cząsteczki fluorowodoru ulegają procesowi asocjacji:



W stężonych roztworach wodnych ciężar cząsteczkowy fluorowodoru odpowiada również wzorowi $(\text{HF})_2$.

Do tego samego wniosku prowadzi również fakt istnienia kwaśnych soli kwasu fluorowodorowego, który powinien być właściwie kwasem jednozasadowym. Tłumaczy się to istnieniem w roztworach cząsteczek kwasu dwufluorowodorowego H_2F_2 , którego kwaśnym sołom odpowiada budowa następująca:



Fluorowodór jest kwasem znacznie słabszym od chlorowodoru, jego stała dysocjacji $K = 7,8 \cdot 10^{-4}$. Roztwory wodne fluorowodoru są nieznacznie zdysocjowane na jony. Stopień dysocjacji normalnego roztworu wynosi 6,2%.

Ciepło powstawania fluorowodoru z pierwiastków wynosi:



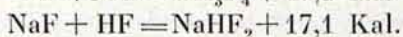
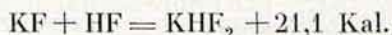
Fluorowodór miesza się z wodą we wszystkich stosunkach; roztwór, zawierający 43,2% fluorowodoru wykazuje najwyższą temperaturę wrzenia ($t_w = 111^\circ$). Mieszaniny fluorowodoru z wodą nie dają się zatem rozdzielić drogą destylacji cząstkowej na czyste składniki, a tylko na jeden ze składników oraz na mieszaninę, wykazującą maksimum temperatury wrzenia, czyli zawierającą 43,2% fluorowodoru.

Wodne roztwory fluorowodoru rozpuszczają energicznie większość metali. Nie działają one tylko na metale szlachetne (platynowce i złoto), słabo zaś na metale półszlachetne, takie jak miedź i srebro. Fluorowodór działa energicznie na większość tlenków metali, tworząc z nimi sole normalne, różniące się często własnościami od odpowiednich chlorków i bromków. Fluorki np. wapniowców, toru, ceru oraz pierwiastków ziem rzadkich są, w przeciwieństwie do chlorków, trudnorozpuszczalne w wodzie. Natomiast fluorek srebra jest łatworozpuszczalny. Fluorki innych metali są trudnorozpuszczalne w wodzie. Prawie wszystkie fluorki dają się stapiać. Bezwodne są bardzo trwałe, jednakże niektóre z nich, np. fluorek srebra, złota i platyny dysocjują podczas ogrzewania, wydzielając wolny fluor. W stanie stopionym przewodzą one prąd elektryczny i ulegają elektrolizie.

Fluorki potasowców wykazują tendencję do łączenia się z fluorkami metali wielowartościowych, tworzą się wskutek

tego sole złożone, t. zw. fluosole, jak np. kriolit $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, występujący w większych ilościach w przyrodzie. Tendencję tę wykazują zwłaszcza fluorki cyny, krzemu, cyrkonu i tytanu, tworzące złożone fluorki typów $2\text{Me}^1\text{F} \cdot \text{SnF}_4$, $2\text{Me}^1\text{F} \cdot \text{SiF}_4$, $2\text{Me}^1\text{F} \cdot \text{ZrF}_4$ i $2\text{Me}^1\text{F} \cdot \text{TiF}_4$.

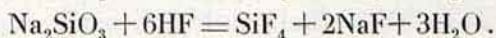
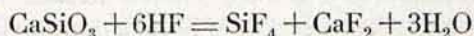
Fluorowodor działa na wiele fluorków w ten sposób, że się do nich przyłącza z jednoczesnem wydzieleniem ciepła, np.



W roztworze jednak reakcje te nie zachodzą, gdyż stają się one wtedy endotermiczne.

Kwas fluorowodorowy jest jedynym kwasem, który nadgryza bardzo energicznie szkło wskutek wytwarzania się lotnego połączenia fluoru z krzemem, zasadniczym składnikiem szkła.

Chemizm tego procesu wyraża się wzorami następującymi:



Tę własność gazowego fluorowodoru oraz wodnych jego roztworów zastosował polski chemik Antoni Hann w r. 1826 do wytrawiania na szkle napisów, rysunków i t. p. W tym celu szkło pokrywa się cienką warstwą wosku lub parafiny, na które fluorowodor nie działa, następnie zapomocą ryłca usuwa się wosk, wykonując w ten sposób rysunek, który chcemy wytrawić. Nadmienić należy, że fluorowodor gazowy wywołuje trawienie matowe, wodne zaś roztwory fluorowodoru—trawienie przezroczyste.

Fluorowodor działa na większość związków organicznych bardzo energicznie, rozkładając je. Papier, drzewo, jedwab, bawełna, pogrążone w stężonym roztworze fluorowodoru, zamieniają się na ciecze kleiste. Węglowodory stałe, jak np. parafina, cerezyna oraz wosk, a także kauczuk są odporne na działanie fluorowodoru. Dlatego też stężone roztwory fluorowodoru przechowuje się zazwyczaj we flaszczkach kauczukowych lub parafinowych. Fluorowodor i jego sole rozpuszczalne stosuje się jako środki antyseptyczne w przemyśle fermentacyjnym.

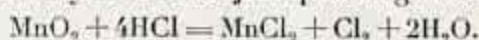
3. CHLOR CL.

Występowanie. Chlór, podobnie jak fluor, występuje w przyrodzie najczęściej w połączeniach z potasowcami i wapniowcami, pod postacią związków, znajdujących się w stanie rozpuszczonym w wodach morskich i oceanicznych oraz w stanie stałym w minerałach złóż osadowych pochodzenia morskigo. Minerale te znane są pod nazwami soli kamiennej, sylwinu, karnalitu, kainitu i t. p. Zdarzają się w przyrodzie w niewielkich ilościach również i chlorki metali ciężkich, jak np. chlorek srebra, ołowiu, żelaza, miedzi i inne. Nadto znaczne ilości wolnego chlorowodoru zawarte są stale w wyziewach wulkanicznych.

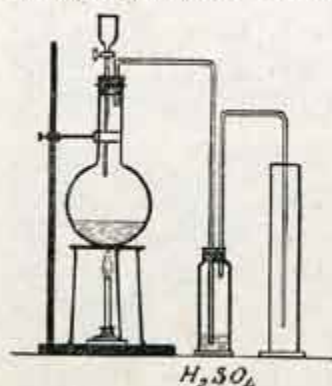
Związki chloru są stałym i nieodzownym składnikiem wszystkich organizmów roślinnych i zwierzęcych. U zwierząt w chlorki obfituje szczególnie sok żołądkowy, krew, limfa, mleko i mocz.

Odkrycie. Wolny chlor został odkryty w r. 1774 przez Scheelego, który otrzymał go przez utlenianie chlorowodoru HCl braunsztynem (MnO_2). Chlor był uważany początkowo za związek tlenowy. Pierwiastkową naturę chloru badali Gay-Lussac i Thénard w r. 1809, stwierdził ją jednak dopiero Davy w r. 1810.

Otrzymywanie. W laboratoriach otrzymuje się wolny chlor zazwyczaj sposobem Scheelego, t. j. przez utlenianie chlorowodoru braunsztynem. Reakcja ta przebiega według równania:



W tym celu ogrzewa się w kolbie szklanej mieszaninę stężonego wodnego roztworu chlorowodoru (100 cm^3) z braunsztynem (20 gr.), a wydzielający się wolny chlor osusza się przepuszczaniem przez stężony kwas siarkowy i zbiera w otwartych naczyniach (rys. 119). W otwartych naczyniach można zbierać go dlatego, że ciężar atomowy chloru wynosi 35,46, a cząsteczka jego jest dwuatomowa, przeto



Rys. 119.

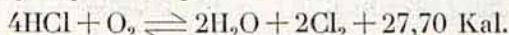
Otrzymywanie chloru przez utlenianie chlorowodoru.

$Cl_2 = \frac{70,92}{32} = 2,216$,
czyli chlor jest 2,216 razy cięższy od tlenu, a prawie 2,5 razy cięższy od powietrza. Jako gaz ciężki, miesza się z powietrzem, czyli dyfunduje bardzo

powoli i, podobnie jak ciecze, opada na dno naczyń, szczególnie je wypełniając.

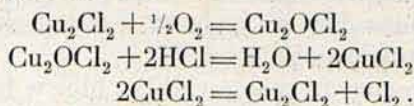
Aby otrzymać bardzo czysty chlor, utleniamy chlorowódor nie braunsztynem, a nadmanganianem lub dwuchromianem potasu (KMnO_4 lub $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Technicznie otrzymywano chlor dawniej sposobem Deacona, polegającym na utlenianiu gazowego chlorowodoru tlenem powietrza w wyższych temperaturach:



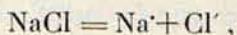
Proces ten zaczyna jednak przebiegać dopiero w temperaturze 800° , przyczem wydajność chloru jest bardzo mała. W temperaturze 600° chlor i tlen wykazują jednakowe powinowactwo do wodoru, dlatego też wydajność chloru wynosi 50%. Z obniżeniem temperatury powinowactwo tlenu do wodoru wzrasta szybciej, aniżeli chloru do wodoru, wobec czego zwiększa się wydajność chloru, ale reakcja zachodzi zbyt powoli. Obecność jednakże niektórych chlorków znacznie obniża temperaturę reakcji, i tak np. w obecności chlorku miedziawego reakcja utleniania chlorowodoru zachodzi dosyć szybko już w temperaturze około 400° , przyczem wydajność chloru dochodzi do 80%. Sole niklu i manganu działają również przyspieszająco na tę reakcję.

W praktyce przepuszcza się powietrze zmieszane z chlorowodorem przez rury, wypełnione kawałkami cegły lub pumeksu, przepojonemi roztworem chlorku miedziawego (Cu_2Cl_2) i ogrzaniem do temperatury $350\text{--}400^\circ$. Chlorek miedziawy przyspiesza tę reakcję katalitycznie, działając jako t. zw. przenośnik tlenu, w myśl równań:

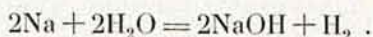


Metodą Deacona otrzymuje się chlor silnie rozrzedzony powietrzem w mieszaninie, zawierającej zaledwie 10—12% chloru.

⊗ W nowszych czasach większe ilości chloru otrzymuje się przeważnie przez elektrolizę wodnych roztworów soli kamiennnej i chlorku potasowego, jako produkt uboczny fabrykacji wodorotlenków. W wypadkach tych elektroliza chlorku sodu powinna przebiegać zgodnie z równaniem:



na elektrodzie dodatniej (anodzie) wydziela się chlor, na ujemnej (katodzie) powinien wydzielać się sól. W rzeczywistości jednak sól rozkłada wodę i wydziela wodór:

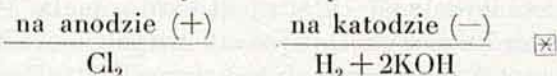


Wskutek tego otrzymujemy:

I. Podczas elektrolizy chlorku sodu:



II. Podczas elektrolizy chlorku potasu:



⊗ W ten sposób na katodzie otrzymujemy wodór i wodorotlenek sodowy, względnie wodór i wodorotlenek potasowy. Jeśli jednak elektroliza odbywa się w jednym naczyniu, chlor, powstający na anodzie, działa na ług, powstający na katodzie, i wytwarza sole tlenokwasów chloru. Aby zaradzić temu, należy podczas elektrolitycznej fabrykacji chloru oddzielać przestrzeń anodową od przestrzeni katodowej. Technicznie uzyskuje się to zwykle w ten sposób, że anodę umieszcza się w skrzynce z porowatego materiału, np. z cementu (sposób przeponowy), lub też oddziela się przestrzeń katodową od anodowej zapomocą warstwy rtęci (sposób rtęciowy). ⊗

Ilości chloru, otrzymywane zapomocą elektrolizy, są tak wielkie, iż w przemyśle chemicznym istniała już przed wojną nadprodukcja wolnego chloru. Dlatego też wynalezienie nowych zastosowań chloru jest dotychczas sprawą aktualną i doniosłą dla techniki chemicznej.

W handlu można otrzymać ciekły chlor w butlach stalowych, zawierających od 50 do 60 kg chloru, co odpowiada 15000 do 18000 litrów tego gazu.

Własności fizyczne. Chlor jest gazem żółto-zielonym o przenikliwym ostrym zapachu, silnie drażniącym błony śluzowe organów oddechowych. Jest gazem niepalnym, niemal 2,5 razy cięższym od powietrza. Cząsteczka jego składa się z dwóch atomów (Cl_2) i dopiero w temperaturach, leżących powyżej 1600°, zaczyna częściowo dysocjować na pojedyncze atomy:



W temperaturze 2357° połowa cząsteczek chloru jest już rozłożona na pojedyncze atomy.

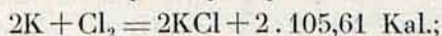
Temperatura krytyczna chloru wynosi $t_k = +144,0^\circ$, wrzenia $t_w = -34,7^\circ$, krzepnięcia $t_t = -100,9^\circ$.

Własności chemiczne. Względem wodoru atomy chloru występują jako jednowartościowe, względem tlenu zaś oraz innych pierwiastków jako 1, 3, 5 i 7-wartościowe. Liczba odmian alotropowych chloru jest dosyć znaczna. W stanie wolnym znamy chlor cząsteczkowy Cl_2 , atomowy Cl oraz jonowy Cl^- .

Chlor jest jednym z najbardziej czynnych pierwiastków chemicznych, choć ustępuje w tym względzie fluorowi. W zwykłej temperaturze łączy się bezpośrednio ze wszystkimi niemal innymi pierwiastkami, z wyjątkiem helowców, fluoru, tlenu, azotu oraz niektórych platynowców. Zmieszany z wodorem łączy się z nim w ciemności powoli, nieco szybciej w świetle rozproszonym, w sposób wybuchowy w świetle słonecznym, względnie magnezowym. Jeśli koniec rurki z płomieniem wodoru, zapalonego na powietrzu, pogrążymy do cylindra, zawierającego chlor, to wodór spali się w atmosferze chloru, podobnie jak w powietrzu.

Powinowactwo chloru do wodoru jest tak wielkie, że wiele związków wodoru z innymi pierwiastkami zapala się w chlorze gazowym. Tak np. jeżeli bibułę napojoną terpentyną wprowadzimy do naczynia z chlorem, zapala się ona płomieniem, wydzielając wielkie ilości sadzy.

Chlor działa na wszystkie metale, wszystkie bowiem chlorki są związkami silnie egzotermicznymi. Nawet w niskich temperaturach łączy się chlor z temi metalami, z którymi wydziela bardzo wielkie ilości ciepła, np. z potasem:

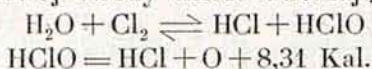


dlatego też potas reaguje dosyć energicznie z chlorem ciekłym nawet w temperaturze -80° . W temperaturze pokojowej spala się on w chlorze gwałtownie, dając fioletowy płomień.

W przypadkach, gdy reakcja jest słabiej egzotermiczna, chlor działa na metale dopiero w temperaturach wyższych. Np. na srebro działa dopiero w temperaturze czerwonego żaru, a na złoto i platynę działa bardzo słabo w temperaturze około 200° :



powyżej bowiem 250° chlorki tych metali ulegają rozkładowi. Chlor, pozbawiony wszelkich śladów wilgoci, łączy się z wodorem bardzo powoli nawet na świetle. Woda przyspiesza więc proces łączenia się chloru z wodorem w sposób katalityczny. Chemizm działania katalitycznego wody polega prawdopodobnie na tem, że chlor rozkłada wodę, tworząc kwas podchloryny HOCl, który ze swej strony działa utleniająco:



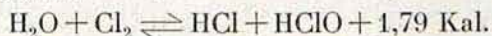
Zastosowania. Na wielkiem powinowactwie chloru do wodoru opiera się zastosowanie jego w technice do bielenia materij włóknistych, zwłaszcza wyrobów lnianych i bawełnianych. Wszystkie niemal barwniki organiczne są połączeniami węgla z wodorem, tlenem, azotem oraz innymi metaloidami. Ponieważ zawierają one stale wodór, więc większość tych materij jest wrażliwa na działanie czynników utleniających, które je odbarwiają. Chlor, działając na barwniki organiczne, odbiera im część wodoru, czyli utlenia je, a przez to samo odbarwia. Ponieważ jednak substancja samych włókien, mianowicie błonnik, czyli celuloza $[\text{C}_6(\text{H}_{10}\text{O}_5)]_n$ jest połączeniem wodorotlenowem węgla, więc i na nią również działa wolny chlor, odbierając część wodoru chemicznie związanego, a tem samem utleniając ją i rozkładając. Dlatego też podczas stosowania chloru do bielenia należy zachować pewne środki ostrożności, by nie spalić samego włókna.

Proces bielenia wyrobów włókienniczych wykonywa się najczęściej w ten sposób, że działa się chlorem gazowym na wilgotną przędzę lub tkaninę, lub też pogrąża się tkaninę do wody chlorowej, czyli wodnego roztworu chloru. Chlor rozpuszcza się bowiem dosyć obficie w wodzie (1 objętość wody rozpuszcza w zwykłej temperaturze około 3 objętości chloru), zabarwiając ją na kolor zielonkawo-żółty, właściwy chlorowi gazowemu. Woda chlorowa działa równie energicznie odbarwiająco, jak chlor gazowy. Duże ilości ciekłego chloru używa się do regeneracji cyny z odpadków cynowanej blachy żelaznej (bielonej, np. puszek od konserw).

REAKCJE FOTOCHEMICZNE.

Woda chlorowa, wystawiona na bezpośrednie działanie światła słonecznego, traci szybko barwę żółto-zieloną, a zarazem i wła-

sności bielące. Dzieje się to dlatego, że na świetle chlor rozkłada wodę, łącząc się z jej wodorem i wydzielając wolny tlen, w myśl równań:



Reakcja ta zachodzi również w ciemności, lecz bardzo powoli. Światło przyspiesza ją w sposób katalityczny, podobnie jak przyspiesza proces łączenia się chloru z wodorem oraz mnóstwo innych procesów chemicznych. Wszystkie one zwa się procesami »foto-katalitycznymi«. Światło nie wykonywa w nich właściwie żadnej pracy, zmienia tylko szybkość przebiegu procesów samorzutnych, czyli procesów egzoenergetycznych.

Istnieje ponadto inna kategoria procesów, w których światło bierze udział czynny. Są to procesy »fotochemiczne«, w których wykonywa ono istotną, nieraz bardzo wielką pracę. Jako przykład procesów »fotochemicznych« służyć może omówiony poprzednio proces redukcji dwutlenku węgla i wody, zachodzący na świetle w liściach roślin zielonych:



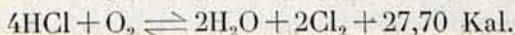
Jest to proces wybitnie endoenergetyczny, zachodzący z pochłanianiem energii, czyli z nakładem pracy. Pracę tę wykonuje w roślinach energia promienista światła słonecznego, przesuwając równowagę tego procesu na prawo.

WPLYW ŚRODOWISKA NA RÓWNOWAGĘ CHEMICZNĄ.

Proces rozkładu wody ciekłej chlorem:

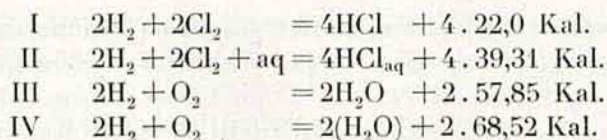


mógłby się również wydawać na pierwszy rzut oka procesem endotermicznym, gdyż jakeśmy już poprzednio widzieli, proces odwrotny utleniania gazowego chlorowodoru tlenem powietrza

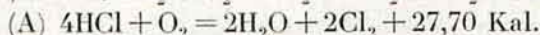
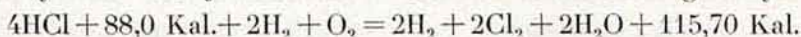


przebiegał samorzutnie w temperaturze 400° do 500°. W rzeczywistości oba te procesy są jednak procesami egzoenergetycznymi, przebiegającymi samorzutnie, lecz ograniczonymi, czyli prowadzącymi do stanów równowagi.

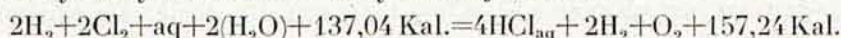
Rozporządzamy następującymi danymi termochemicznymi, dotyczącymi ciepła powstawania chlorowodoru oraz wody z ich pierwiastków w zależności od tego, w jakim środowisku procesy te przebiegają:



Jeśli dodamy prawą stronę równania I do lewej III-go, otrzymamy dla reakcji utleniania chlorowodoru tlenem gazowym:



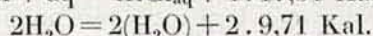
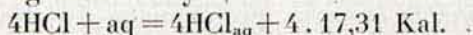
Dodając natomiast lewą stronę równania II do prawej IV-go, otrzymamy na rozkład wody ciekłej chlorem:



Innemi słowy obie te reakcje przebiegają egzotermicznie i równowaga zarówno jednej jak i drugiej jest niemal całkowicie przesunięta ku stronie prawej. W tym przypadku więc przesunięcia równowagi



ze strony prawej ku lewej dokonała zmiana środowiska gazowego na ciekłe. Pochodzi to stąd, że zarówno proces skraplania wody, jak i proces rozpuszczania chlorowodoru w wodzie jest procesem egzotermicznym, a mianowicie:



A zatem środowisko może w wielu wypadkach przesuwając równowagę chemiczną w pewnym kierunku, zmieniając przez to kierunek przebiegu procesów chemicznych.

CHLOROWODÓR HCl.

⊗ *Otrzymywanie.* Jak już poprzednio widzieliśmy, chlor łączy się bardzo energicznie z wodorem. Byłby to przeto najprostszy sposób otrzymywania chlorowodoru. Jest on jednak w praktyce niedogodny ze względu na to, że podczas spalania wodoru w chlorze łatwo zdarzać się mogą dość niebezpieczne wybuchy. Łatwo natomiast połączyć oba te gazy w temperaturze niższej od temperatury zapłonu, mianowicie już w 140° , gdy mieszaninę wodoru z chlorem przepuścimy nad węglem aktywowanym. Zapomocą tej metody otrzymuje się obecnie coraz większe ilości chlorowodoru, albowiem, jak to widzieliśmy powyżej, produkcja chloru, związana z fabrykacją

wodorotlenków: sodowego i potasowego, przewyższa obecnie znacznie zapotrzebowanie chloru na rynku światowym. Z tego właśnie względu stanowisko obu tych gazów na rynku zmieniło się radykalnie. Podczas gdy dawniej znaczne ilości chloru otrzymywano przez utlenienie kwasu solnego (chlorowodoru), to obecnie odwrotnie: coraz większe ilości chlorowodoru otrzymuje się przez połączenie wodoru z chlorem, będących produktami ubocznymi elektrolizy chlorków metali alkalicznych. ☒

☒ Inna metoda otrzymywania chlorowodoru polega na działaniu kwasem siarkowym na chlorek sodu:



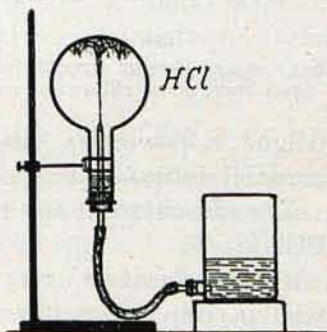
względnie w temperaturze wyższej:



Otrzymany tym sposobem siarczan sodowy, Na_2SO_4 , stanowi produkt wyjściowy w fabrykacji sody zapomocą metody Leblanca. Ponieważ zapotrzebowanie sody na rynku jest znaczne, w fabrykacji tego produktu metodą Leblanca kwas solny jest niejako produktem ubocznym. Jednak w ostatnich czasach metoda fabrykacji sody Leblanca uległa w walce konkurencyjnej metodzie Solvay'a, co wywołało na rynku światowym zmniejszenie podaży kwasu solnego. Ta właśnie zmiana konjunktury doprowadziła do przewrotu w fabrykacji tego produktu. ☒

W laboratoriach chlorowodor otrzymuje się zazwyczaj przez działanie silnymi trudnołotnymi kwasami na chlorki metali, najczęściej, podobnie jak w technice, działaniem taniego kwasu siarkowego na sól kamienną.

Własności fizyczne. Chlorowodor jest gazem bezbarwnym, o ostrym zapachu, skrapla się pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze $-85,0^\circ$ na ciecz bezbarwną, krzepnącą w $t_f = -111,9^\circ$. Jego $t_k = +51,4^\circ$. Ponieważ chlorowodor jest prawie 1,3 razy cięższy od powietrza, przeto można go zbierać w otwartych naczyniach. W wodzie rozpuszcza się bardzo obficie: w temperaturze 0° 1 objętość wody pochłania aż 517 objętości chlorowodoru.



Rys. 120.

Doświadczenie, wykazujące rozpuszczalność chlorowodoru w wodzie.

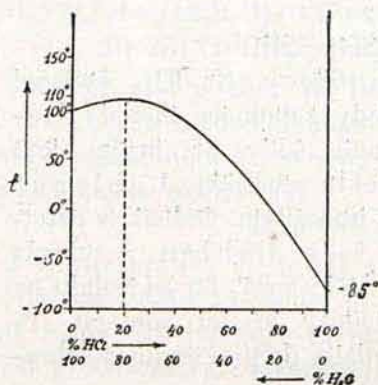
Temu procesowi rozpuszczania chlorowodoru w wodzie towarzyszy wydzielanie się wielkich ilości ciepła:



A że w rozcieńczonych wodnych roztworach chlorowódor jest niemal całkowicie zdysocjowany na jony H^+ i Cl^- , przeto z danych powyższych wynika, że proces dysocjacji elektrolitycznej chlorowodoru jest procesem egzotermicznym i samorzutnym:



Wodne roztwory chlorowodoru wykazują maksimum temperatury wrzenia 110° , odpowiadające roztworowi zawierającemu 20,24% chlorowodoru (rys. 121). Roztwory chlorowodoru, podobnie jak roztwory fluorowodoru w wodzie, nie dają się zatem rozdzielić drogą destylacji na czyste składniki.



Rys. 121.

Krzywa temperatur wrzenia wodnych roztworów chlorowodoru.

Temi samymi względami tłumaczy się fakt, że wodne roztwory chlorowodoru, zwane zazwyczaj kwasem solnym, zawierające go w ilości większej od 20,24%, dymią na powietrzu. Przyczyną tego jest, że wydzielają one parę, zawierającą więcej chlorowodoru niż 20,2%, ta zaś pochłaniając

wilgoć z powietrza, zamienia się na mieszaninę 20,2%-ową, trudniej lotną, a przeto skraplającą się.

Z wodą chlorowódor tworzy dwa wodziany $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

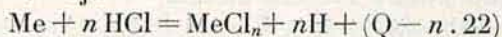
Własności chemiczne. Chlorowódor jest ze względu na swe wielkie ciepło powstawania



związkiem bardzo trwałym, ulegającym dysocjacji dopiero w temperaturze około 1800° .

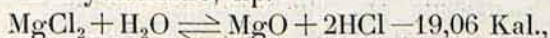
W wodnym roztworze chlorowódor jest jednym z najsilniejszych kwasów mineralnych. Działa on bardzo energicznie na wszystkie metale z wyjątkiem szlachetnych, wydzielając wodór i tworząc sole kwasu solnego, zwane chlorkami. Tłumaczy się to tem, że chlor, łącząc się z metalami, wydziela naogół więcej

ciepła, aniżeli wynosi ciepło powstawania chlorowodoru, innemi słowy reakcja

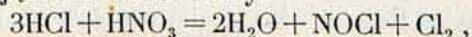


jest naogół egzotermiczna, a tylko w przypadku platyny, palladu i złota jest ona endotermiczna. Na potasowce i wapniowce działa chlorowódor energicznie już na zimno, ciepło bowiem powstawania chlorków wynosi na 1 atom chloru 75—105 Kal. Na glin, żelazo, cynk, kadm, mangan i cynę działa chlorowódor dopiero w wyższej temperaturze. Rtęć jest na zimno odporna na działanie chlorowodoru, ciepło bowiem powstawania chlorku rtęciawego HgCl wynosi 31,3 Kal., czyli jest niewiele większe od ciepła powstawania chlorowodoru. Jeszcze bardziej odporne jest srebro, zaś złoto, platyna i pallad są prawie całkowicie odporne na działanie chlorowodoru w temperaturze około 250—300°, bowiem chlorki ich ulegają w tej temperaturze rozkładowi.

Chlorki są naogół łatwo rozpuszczalne w wodzie. Wyjątki stanowią chlorki srebrowy i rtęciawy oraz miedziawy; dosyć trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie jest chlorek ołowiowy, talawy, złotawy i platynawy. W 1 litrze wody rozpuszcza się w temperaturze 25° 0,00207 gr chlorku srebra oraz 0,0028 gr chlorku rtęciawego. Wiele chlorków rozkłada się wodą, np. chlorek cynowy, większość zaś ich, w tem i chlorki wapniowców rozkłada para wodna. Chlorki cyny, magnezu, żelaza rozkładają się parą wodną w temperaturze czerwonego żaru, tworząc tlenki krystaliczne, np.



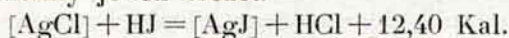
jednakże reakcje te są hamowane reakcjami odwrotnemi. Jeszcze energiczniej aniżeli sam kwas solny, działa na metale mieszanina trzech części stężonego kwasu solnego z 1 częścią kwasu azotowego (3 cz. HCl + 1 cz. HNO_3), zwana wodą królewską. W wodzie królewskiej rozpuszczają się nawet metale szlachetne: złoto i platyna. Dzieje się to dlatego, że kwas azotowy działa utleniająco na kwas solny:



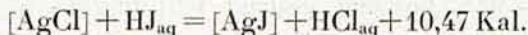
wydzielając wolny chlor, który in statu nascendi atakuje metale szlachetne, zamieniając je na chlorki, rozpuszczające się następnie w kwasie. Wydzielanie chloru z wody królewskiej można obserwować już w zwykłej temperaturze, w podwyższonej zaś przebiega ono gwałtownie. Nazwa tej mieszaniny kwasów,

woda królewska (aqua regia) pochodzi z czasów średniowiecznych, gdy złoto zwano królem metali.

Aczkolwiek chlor wycięśnia brom i jod z ich związków z metalami, to jednakże kwasy bromowodorowy i jodowodorowy rozkładają chlorki potasowców oraz większości innych metali. Tłumaczy się to tem, że ciepło tworzenia się chlorowodoru jest większe od ciepła tworzenia się bromowodoru i jodowodoru. I tak np. działając gazowym jodowodorem na chlorek srebra, otrzymamy jodek srebra



Przepuszczając przeto strumień jodowodoru nad chlorkiem srebra, można sól tę całkowicie zamienić na jodek srebra. To samo dotyczy chlorku rtęciowego i ołowiowego. Podobny wynik otrzymamy, działając wodnym roztworem bromowodoru lub jodowodoru, np.



Znaczna część bezwodnych chlorków metalicznych pochłania gazowy amonjak, tworząc z nim sole złożone, których prężność dysocjacji zbadał *Isambert* (por. str. 240). Np. chlorek srebra tworzy z amonjakiem w temperaturze 0° związek $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$, w 20° związek $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$, który jednakże rozkłada się całkowicie w temperaturach powyżej 65°.

Chlorki różnych metali łączą się ze sobą tworząc z łatwością zarówno sole podwójne, jak i złożone.

Redukcja chlorków zapomocą wodoru może nastąpić tylko wówczas, gdy ciepło tworzenia się tych chlorków jest mniejsze od ciepła tworzenia się chlorowodoru (22 Kal.), co jednak w większości przypadków niema miejsca. Dlatego też wszystkie metale rozkładają chlorowódor z wydzieleniem wodoru, reakcja zaś odwrotna zachodzi tylko w wyjątkowych przypadkach, a mianowicie wówczas, gdy owe chlorki metali ulegają w wyższej temperaturze dysocjacji, jak np. chlorek srebra i chlorek rtęciawy.

ZWIĄZKI CHLORU Z TLENEM I WODOREM.

Chlor tworzy z tlenem oraz z tlenem i wodorem następujące związki:

Cl_2O	HClO	kw. podchlorawy
(Cl_2O_3)	HClO_2	„ chlorawy
ClO_2	—	
(Cl_2O_5)	HClO_3	„ chlorowy
Cl_2O_7	HClO_4	„ nadchlorowy